

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

21

(11)Publication number : 2002-020677

(43)Date of publication of application : 23.01.2002

(51)Int.Cl.

C09D129/04

B32B 27/30

C08J 7/04

C09D 5/00

C09D135/00

// B05D 5/00

(21)Application number : 2000-206998

(71)Applicant : UNITIKA LTD

(22)Date of filing : 07.07.2000

(72)Inventor : SHIBA YOSHITO  
OKAMOTO MASASHI  
MATSUDA TSUNETOSHI

(54) GAS BARRIER COATING AGENT, GAS BARRIER FILM PREPARED THEREFROM, AND METHOD FOR PREPARING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a film having an excellent gas barrier property at high temperatures and a gas barrier coating agent.

SOLUTION: The gas barrier film is prepared by forming a gas barrier layer comprising a mixture of a polyvinyl alcohol (A) whose saponification degree is 99% or more and a vinyl polymer (B) containing 10 mol% or more of a maleate unit in a mass ratio of 97/3-10/90 on at least one side of a thermo- plastic resin film.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2 0 0 2 - 2 0 6 7 7

(P 2 0 0 2 - 2 0 6 7 7 A)

(43) 公開日 平成14年1月23日 (2002. 1. 23)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
C 0 9 D 129/04		C 0 9 D 129/04	4D075
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	Z 4F006
	1 0 2		1 0 2 4F100
C 0 8 J 7/04	C F D	C 0 8 J 7/04	C F D P 4J038
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	Z
審査請求	未請求	請求項の数 9	O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-206998 (P2000-206998)

(22) 出願日 平成12年7月7日 (2000. 7. 7)

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 志波 賢人

京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会  
社中央研究所内

(72) 発明者 岡本 昌司

京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会  
社中央研究所内

(72) 発明者 松田 常俊

京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ  
株式会社宇治プラスチック工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリア性コート剤、それを用いたガスバリア性フィルム、およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高湿度下においても優れたガスバリア性を有するフィルおよびガスバリア性コート剤を提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂フィルムの少なくとも片面に、ケン化度が99%以上のポリビニルアルコール

(A) およびマレイン酸単位を10モル%以上含有するビニルポリマー (B) の質量比が97/3~10/90の混合物からなるガスバリア層が形成されたガスバリア性フィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケン化度が99%以上のポリビニルアルコール（A）とマレイン酸単位を10モル%以上含有するビニルポリマー（B）からなる水系コート剤において、AとBとの質量比が97/3～10/90であることを特徴とするガスバリア性コート剤。

【請求項2】 ビニル系ポリマー（B）がメチルビニルエーテル-マレイン酸共重合体、エチレン-マレイン酸共重合体、イソブチレン-マレイン酸共重合体のうち1種またはこれらの混合物であることを特徴とする請求項1記載のガスバリア性コート剤。

【請求項3】 ビニル系ポリマー（B）中のカルボキシル基に対して0.1～80%当量のアルカリ化合物を含むことを特徴とする請求項1または2記載のガスバリア性コート剤。

【請求項4】 コート液を調製する過程において、ケン化度が99%未満のポリビニルアルコールの溶液にアルカリ化合物、または酸を加えてケン化し、ケン化度を99%以上にする工程を含む請求項1～3記載のガスバリア性コート剤の製造方法。

【請求項5】 熱可塑性フィルムの少なくとも片面に、請求項1～3のいずれかに記載のコート剤からなる被膜を形成してなるガスバリア性フィルム。

【請求項6】 90℃の熱水に30分間、浸漬した場合のコート層質量の減量が2%以下であることを特徴とする請求項5記載のガスバリア性フィルム。

【請求項7】 熱可塑性樹脂フィルムがナイロン6である請求項5又は6記載のガスバリア性フィルム。

【請求項8】 熱可塑性樹脂フィルムがポリエチレンテレフタレートである請求項5又は6記載のガスバリア性フィルム。

【請求項9】 熱可塑性フィルムの少なくとも片面に、請求項1～3のいずれかに記載のコート剤を塗布した後、150℃以上の温度で熱処理することを特徴とするガスバリア性フィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐水性を備え、高湿度下においても優れたガスバリア性を有するガスバリア性フィルムおよびガスバリア性コート剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリアミド、ポリエステル等の熱可塑性樹脂フィルムは強度、透明性、成形性に優れていることから、包装材料として幅広い用途に使用されている。しかしながらこれらの熱可塑性樹脂フィルムは酸素等のガス透過性が大いいため、一般食品、レトルト処理食品等の包装に使用した場合、長期間保存する間にフィルムを透過した酸素等のガスにより食品の変質が生じる。

【0003】そこで、熱可塑性樹脂の表面にポリ塩化ビ

ニリデン（以下PVDCと略記する）のエマルジョン等をコーティングし、ガスバリア性の高いPVDC層を形成せしめた積層フィルムが食品包装等に幅広く使用されてきた。しかしながら、PVDCは焼却時にダイオキシン類、酸性ガス等の有機物質を発生するため、近年環境への関心が高まるとともに他材料への移行が強く望まれている。

【0004】一方、PVDCに替わる材料としてポリビニルアルコールがある。この材料は有毒ガスの発生もなく、低湿度雰囲気下でのガスバリア性も高いが、湿度が高くなるにつれて急激にガスバリア性を失い、水分を含む食品等の包装には用いることが出来ない場合が多い。

【0005】ポリビニルアルコールの高湿度下におけるガスバリア性低下を改善したポリマーとして、ビニルアルコールとエチレンの共重合体（EVOH）が知られているが、このポリマーの高湿度でのガスバリア性を実用レベルに維持するためには、エチレンの含有量のある程度高くする必要がある。そのようなポリマーは水に難溶となるため、コーティング材料とする場合には有機溶媒または水と有機溶媒の混合溶媒を用いる必要が生じ、環境問題の観点からも望ましくなく、また有機溶媒の回収工程などを必要とするため、コスト高になるという問題がある。

【0006】さらにまた、ポリビニルアルコールをコートしたフィルムをレトルト食品包装用途に使用する場合には、ボイル等の処理に耐えうるレベルまで耐水化されていなければならない。従来より、各種架橋剤により耐水化する技術、例えばマレイン酸単位を含有するポリマーをポリビニルアルコールの水酸基と反応させて耐水化されることは知られている。例えば、特開平8-66991号公報には、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体の25～50%部分中和物とポリビニルアルコールからなる層が優れた耐水性を有することが開示されている。また、特開昭49-1649号公報にはポリビニルアルコールにアルキルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体を混合することによりポリビニルアルコールのフィルムを耐水化する方法が述べられている。

【0007】さらに、水溶性のポリマーからなる液状組成物をフィルムにコートし、高湿度下でも高いガスバリア性を発現させる方法として、ポリビニルアルコールとポリアクリル酸またはポリメタクリル酸の部分中和物とからなる水溶液をフィルムにコートして熱処理することにより、両ポリマーをエステル結合により架橋する方法が提案されている（特開10-237180号公報）。この方法では、エステル結合による架橋構造によって、高湿度下でのガスバリア性が達成されている。しかしこの系では、エステル化反応を十分に進行させるために、高温で長時間の加熱が必要であるため、生産性に問題があった。さらに、フィルムが高温で長時間熱に曝されるため、着色して外観を損ねるという問題があった。

【0008】このような技術的背景にあって、本発明者らは高湿度下でも高いガスバリア性を維持するような熱可塑性樹脂フィルム、およびそれを工業的に安価に製造する方法を提供することを目的として鋭意検討を重ねた結果、99%以上のケン化度を有するポリビニルアルコールとマレイン酸単位を10モル%以上含有するビニルポリマーとの特定組成混合物において、マレイン酸単位を含有するビニルポリマーのカルボキシル基を特定比率で部分的に中和したコート液をフィルムにコートし、熱処理することでPVDCコートフィルムを凌ぐほどの著しいガスバリア性の向上が見られることを発見し、本発明に至った。

#### 【0009】

【問題を解決するための手段】すなわち本発明は、熱可塑性樹脂フィルムの少なくとも片面に、ケン化度が99%以上のポリビニルアルコール(A)およびマレイン酸単位を10モル%以上含有するビニルポリマー(B)の質量比が97/3~10/90の混合物からなるガスバリア層が形成されたガスバリア性フィルムであって、90℃の熱水に30分間、浸せきした場合のコート層質量の減量が2%以下であることを特徴とするガスバリア性フィルム。また、コート液を調製する過程において、ケン化度が99%未満のポリビニルアルコールの溶液にアルカリ化合物、または酸を加えてケン化し、ケン化度を99%以上にする工程を含むことを特徴としたガスバリア性コート剤の製造方法。さらに、そのようなフィルムを作製する方法として、ケン化度が99%以上のポリビニルアルコール(A)とマレイン酸単位を10モル%以上含有するビニルポリマー(B)、および(B)中のカルボキシル基に対して0.1~80%当量のアルカリ化合物からなる水溶液で(A)と(B)の質量比が97/3~10/90であるコート液を熱可塑性樹脂フィルムの少なくとも片面にコーティングした後に、150℃以上の温度で熱処理することを特長とするガスバリア性フィルムの製造方法に関するものである。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。

【0011】本発明で用いられる熱可塑性樹脂フィルムとはナイロン6、ナイロン66、ナイロン46等のポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリエステル樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン樹脂またはそれらの混合物よりなるフィルムまたはそれらのフィルムの積層体が上げられ、これらは未延伸フィルムであっても延伸フィルムであっても良い。

【0012】フィルムを製造する方法としては、熱可塑性樹脂を押出機で加熱、熔融してTダイより押し出し、冷却ロールなどにより冷却固化させて、未延伸フィルムを得るか、もしくは円形ダイより押し出して水冷あるいは

は空冷により固化させて未延伸フィルムを得る。延伸フィルムを製造する場合は、未延伸フィルムを一旦巻き取った後または連続して同時2軸延伸法または逐次2軸延伸法により延伸する方法が好ましい。フィルムの機械的特性や厚み均一性などの性能面からはTダイによるフラット式製膜法とテンター延伸法を組み合わせた方法が最も好ましい。

【0013】本発明で用いるポリビニルアルコール

(A)はビニルエステルの重合体を完全または部分ケン化するなどの公知の方法で得ることが出来る。ビニルエステルとしては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等が挙げられ、中でも酢酸ビニルが工業的に好ましい。

【0014】また、本発明の要件を損なわない範囲で、ビニルエステルに対し他のビニル化合物を共重合することができる。共重合を行うビニル系モノマーとしては、クロトン酸、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸およびそれらのエステル、塩、無水物、アミド、ニトリル類や、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの不飽和ジカルボン酸およびそれらの塩、炭素数2~30の $\alpha$ -オレフィン類、アルキルビニルエーテル類、ビニルピロリドン類などが挙げられる。共重合比率は、共重合成分や目的に応じて適宜設定できるが、ビニルアルコール単位は40モル%以上含まれるようにすることが好ましい。本発明においてはポリマーが水溶性であることが重要であり、疎水性の共重合成分を多量に含有させると水溶性が損なわれる傾向がある。一方、親水性の共重合成分の場合でも、過度にビニルエステル成分が低下すると得られるポリマー中のビニルアルコール単位の比率が低下し、後に述べる熱処理によってマレイン酸単位とエステル結合を生成する確率が低下し、結果として本発明の目的とするガスバリアフィルムを得ることができない場合がある。

【0015】こうして重合されたポリマーはケン化され、ビニルエステル単位の全部または一部がビニルアルコール単位となる。ケン化方法としては従来より公知であるアルカリケン化及び酸ケン化を適用することができ、中でもメタノール中で水酸化アルカリを使用して加アルコール分解する方法が好ましい。ケン化度が95%以上のポリビニルアルコールを用いれば、比較的良いバリア性能が得られるが、さらに、より短時間の熱処理でのバリア性能の発現、および高湿度下でのバリア性能を維持するためには、ケン化度が99%以上、好ましくは99.5%以上、さらに好ましくは99.8%以上のポリビニルアルコールを用いる必要がある。また、ポリビニルアルコールの平均重合度は、特に規定されないが、好ましくは50~2500、より好ましくは100~1000のものが使用できる。

【0016】また、ケン化度が99%未満のポリビニルアルコールを使用する場合には、この水溶液、あるいは

アルコール類の懸濁液にアルカリ化合物、あるいは酸を加えてケン化し、ケン化度を99%以上にして用いることができる。この際、ケン化を促進させるために加熱することが好ましい。コート液の調製を考えた場合、ケン化度が99%未満のポリビニルアルコールの水溶液にアルカリ化合物を加えてケン化する方法が好ましい。

【0017】本発明で使用されるマレイン酸単位を含有するビニルポリマー(B)は無水マレイン酸とビニル系モノマーを溶液ラジカル重合などの公知の方法で共重合することで得られるものである。共重合可能なオレフィンモノマーとしては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどの炭素数3~30までのアルキルビニルエーテル類、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル等の(メタ)アクリル酸エステル類、ギ酸ビニル、酢酸ビニルなどのビニルエステル類、スチレン、p-スチレンスルホン酸、エチレン、プロピレン、イソブチレンなどの炭素数2~30のオレフィンなどが上げられ、これらの混合物を用いることもできる。このうち、アルキルビニルエーテル類、低級オレフィン類などがガスバリア性の向上の点で好ましい。好適なビニルポリマー(B)の例として、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体などが挙げられ、中でもエチレン-無水マレイン酸共重合体は高度なガスバリア性を得ることができ、もっとも好ましい。

【0018】共重合の際のモノマーの仕込み比率や反応条件により、得られるポリマーにおけるビニル系モノマーとマレイン酸の成分比が変化するが、本発明ではポリマー(B)としてマレイン酸単位を10モル%以上含有することが必須である。ポリマー(B)中のマレイン酸単位が先述のポリマー(A)中のビニルアルコール単位と反応して架橋構造を形成することにより高度なガスバリア性が発現する。ポリマー(B)中のマレイン酸単位が10モル%未満の場合、架橋密度が低くなるためガスバリア性が発現しにくい。

【0019】好ましいポリマーとしてはメチルビニルエーテル-マレイン酸共重合体、エチレン-マレイン酸共重合体、イソブチレン-マレイン酸共重合体のうち1種またはこれらの混合物が挙げられる。

【0020】なお、本発明で用いるマレイン酸単位を含有するビニルポリマー(B)中のマレイン酸単位は乾燥状態では隣接カルボキシル基が脱水環化した無水マレイン酸構造を取りやすく、一方、湿潤時や水溶液中では開環してマレイン酸構造を取りやすくなるが、本発明ではこれら開環、閉環を区別せずマレイン酸として記述している。

【0021】本発明で用いるコート液を調製するにはまず、ポリビニルアルコール(A)とマレイン酸単位を含有するビニルポリマー(B)を適正な比率で含有した溶

液を調製する必要がある。このとき、コート剤中のAとBとの質量比は97/3~10/90の範囲の必要があり、好ましくは75/25~25/75である。Aの割合が97を超えたり、10未満であると、水酸基とカルボキシル基とのモルバランスが崩れてエステル結合の生成量が減少するため、フィルムに十分な耐水性とガスバリア性を付与することができなくなる。

【0022】この時、ケン化度が99%未満のポリビニルアルコール(A)を使用する場合には、予めアルカリ化合物、または酸をポリマー溶液に添加し、好ましくは加熱下でケン化してケン化度を99%以上にする必要がある。

【0023】さらに、ポリマー(B)中のカルボキシル基に対して、好ましくは0.1~80%当量のアルカリ化合物を加えて中和する。この時用いられるアルカリ化合物とはポリマー(B)中のカルボキシル基を中和できるものであればよく、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物、水酸化アンモニウム、有機水酸化アンモニウム化合物等が挙げられる。中和することにより、ポリマー(B)の水溶性を高めることができる他、架橋反応を促進する効果が得られる。アルカリ化合物の添加量が0.1%未満であったり、80%を超える場合は、十分なガスバリア性が得られない。なお、中和のために加えるアルカリ化合物のさらに好ましい量は、ポリマー(B)の構造によって若干異なる。例えば、ポリマー(B)がメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、又はエチレン-無水マレイン酸共重合体の場合には、0.1~30%当量のアルカリ化合物量が好適である。また、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体の場合には、30~80%当量が好ましいが、アルカリ化合物量が少なくなると水溶性が低下して、コート液調製に時間を要するため、作業性・生産性を考慮すると50~80%当量が特に好ましい。

【0024】アルキルビニルエーテル-マレイン酸共重合体、低級オレフィン-マレイン酸共重合体はそれ自身親水性が高く、特にメチルビニルエーテル-マレイン酸共重合体、エチレン-マレイン酸共重合体は非常に水溶性に優れるため、アルカリを添加しなくとも水溶液にすることができるが、本発明者らはアルカリ化合物を適正量添加することで最終的に得られるフィルムのガスバリア性が格段に改善されることを見出した。

【0025】水溶液の調整には、攪拌機を備えた溶解釜等を用いる等、従来公知の方法を適宜用いることができる。好適な方法の1つは、ケン化度が99%以上のポリビニルアルコール(A)とマレイン酸単位を含有するビニルポリマー(B)を別々に水溶液とし、使用前に均一混合して用いることである。この時アルカリ化合物はポリマー(B)の水溶液に加えておく方が溶液の安定性の点から好ましい。また、1つの溶解釜を用いて水中に順次ポリマーを加えて溶液を調製することも可能である。

この場合にはポリマー添加に先立って、アルカリを添加しておく方が溶解性が良くなるため好ましい。

【0026】また、本発明の要件を損なわない範囲において、フィルムの特性を改良する目的で有機もしくは無機の化合物をコート液に添加してもよい。例えば、コート液の調製段階において、コート溶液組成中にパーミキュライトやモンモリロナイト、ヘクトライトなどの水膨潤性の層状無機化合物を少量添加することによって最終的に得られるコートフィルムのガスバリア性を更に改良することができる。

【0027】また、耐水性をさらに向上させるために架橋剤を添加してもよい。架橋剤としては、自己架橋性を有する架橋剤や、カルボキシル基および／または水酸基と反応する官能基を分子内に複数個有する化合物または多価の配位座を持つ金属錯体等が使用できる。好ましい例として、イソシアネート化合物、メラミン化合物、尿素化合物、エポキシ化合物、カルボジイミド化合物、ジルコニウム塩化合物等が挙げられる。これらの架橋剤は組み合わせて使用することもできる。

【0028】さらに、溶解性の改善、乾燥工程の短縮、溶液の安定性の改善、あるいは、フィルムにコーティングをする際のぬれ性の改善などの目的で、水に対してアルコールや有機溶媒を少量添加してもよい。

【0029】また本発明におけるガスバリア性の発現にはポリマー(A)とポリマー(B)間にエステル結合による架橋が起こることが必要であるが、この反応を加速するために、酸などの触媒を添加してもよい。

【0030】混合溶液の全ポリマー濃度は液の粘度や反応性、用いる装置の仕様によって調整されるが、5～50質量%の範囲にすることが好ましい。あまりに希薄な溶液ではガスバリア性を発現するのに十分な厚みの層をコートすることが困難である。また、その後の乾燥工程において長時間を要するという問題が生じる。一方、溶液の濃度が高すぎると、液の粘度が高くなり混合操作や保存などに問題を生じやすくなる。

【0031】この様にして得られたコート液は、熱可塑性樹脂からなるフィルムの片面または両面にコーティングされる。本発明ではコート層の厚みは0.1μm以上とすることが好ましく、0.1μm未満の場合には、バリア性が十分でなく、また、ピンホールなどコート層に欠陥を生じる場合がある。

【0032】上記の混合液をフィルムにコートする方法は特に限定されないが、グラビアロールコーティング、リバースロールコーティング、ワイヤーバーコーティング、リップコーティング等の通常使用されている方法を用いることが出来る。またコーティング工程はフィルムの延伸工程以前でもよいし、また、延伸工程後連続して、もしくは一度巻き取った後に別工程として行ってもよい。

【0033】延伸工程に先だってコーティング工程を行

うには、まず未延伸フィルムに対してコート液をコーティングして乾燥後、テンター式延伸機に供給してフィルムを走行方向と幅方向に同時に延伸(同時二軸延伸)、熱処理するか、あるいは多段熱ロール等を用いてフィルムの走行方向に延伸を行った後でコーティングを行い、乾燥後、テンター式延伸機によって幅方向に延伸(逐次二軸延伸)してもよい。また、走行方向の延伸とテンターでの同時二軸延伸を組み合わせることも可能である。

【0034】一般に延伸工程において、フィルムの延伸配向およびその熱固定のために高温で熱処理されるが、延伸前にコーティングを行うことは、この高温での熱処理を後述するコート層の熱処理に利用できるために、延伸フィルムを巻き取った後にコーティングを行う方法に比べて、時間とコストの節約となるため特に好ましい。

【0035】本発明のガスバリアフィルムにおいては上述のコート液をフィルムにコーティングした後、150℃以上、好ましくは180℃以上の温度で熱処理することが必要である。熱処理によって、ポリビニルアルコール(A)の水酸基とマレイン酸単位を含有するビニルポリマー(B)のカルボキシル基が脱水架橋し、高いガスバリア性が発現する。熱処理温度が150℃未満のときは、反応速度が遅くなり、十分な架橋が行われなため、結果としてガスバリア性が不十分となる。この際、先述のように、特定量のアルカリ化合物でマレイン酸単位を含有するビニルポリマー(B)のカルボキシル基が部分的に中和されていると、短時間の熱処理でガスバリア性が発現するだけでなく、到達するガスバリア性能も格段に向上する。

【0036】コートフィルムの耐水性は、90℃の熱水に30分間浸漬した場合のコート層の質量減量が評価でき、この値が2%以下であることが好ましい。熱水処理後のコート層の質量減少が2%を超える場合は、耐水性が不十分であり、高湿度下で十分なガスバリア性を得ることができない。これは架橋反応が十分に起こっていないためと考えられる。

【0037】

【作用】フィルムにケン化度が99%以上のポリビニルアルコールとマレイン酸単位を10モル%以上含有するビニルポリマーとの特定の割合からなる混合物と水系溶媒から構成されたガスバリア性コート剤を塗布し、その後、熱処理することによって緻密な架橋構造が形成されるために優れた耐水性を有し、高湿度下において優れたガスバリア性を有するフィルムを得ることができる。特に、短い熱処理時間でも優れたバリア性を有するため工業的に有利である。

【0038】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明する。まず、各種評価方法について記載する。

【0039】1. 酸素透過度

フィルムの酸素バリア性は、モコン社製酸素バリア測定

器により 20℃、相対湿度 85% の雰囲気における酸素透過度を測定した。

#### 【0040】2. ケン化度

ポリビニルアルコールのケン化度測定は、JIS K 6726 の「ケン化度」の測定法に準じて行った。

#### 【0041】3. 熱水処理後のコート層の質量減

コートフィルムを 90℃ の熱水に 30 分間浸漬させ、熱水処理後のコート層の質量減 (%) を次の式から計算した。

$$(\text{コート層の質量減}) (\%) = \{ (a) - (b) \} / (a) \times 100$$

ただし、熱水処理前後のコート層の質量をそれぞれ (a)、(b) グラムとする。

#### 【0042】実施例 1

ポリマー (A) としてポリビニルアルコール (ユニチカケミカル社製、UF040G、ケン化度 98.4%、平均重合度 400) を純水に溶解し、10 質量% とし、ここへ残存アセチル基量の 1.1 倍当量の水酸化ナトリウムを加えて、70℃ で 3 時間、攪拌し、水溶液を得た。この操作で得られたポリビニルアルコールのケン化度は 99.9% であった。ポリマー (B) としてメチルビニルエーテル-マレイン酸交互共重合体 (International Specialty Products 社製、GANTREZ AN119) をメチルビニルエーテル-マレイン酸交互共重合体のカルボキシル基に対して 2 モル% の水酸化ナトリウムを含む水溶液に溶解し、ポリマー (B) 濃度 10 質量% の溶液を得た。次いでポリマー (A) とポリマー (B) の質量比が 90/10 となるように両水溶液を混合、攪拌してコート液を調製した。このコート液を 2 軸延伸 PET フィルム (ユニチカ株式会社製エンブレット PET 12、厚み 12 μm) 上に乾燥後の塗膜厚みが約 2 μm になるようにメイヤーバーでコートし、まず 100℃ で 2 分間乾燥し、次いで 200℃ で 15 秒間熱処理した。得られたフィルムの酸素透過度は 80 ml/m<sup>2</sup>・day・MPa、熱水処理後のコート層の質量減は 1.5% であった。

#### 【0043】実施例 2~4、比較例 4、5

ポリビニルアルコールとメチルビニルエーテル-マレイン酸交互共重合体との質量比、あるいは中和度を表 1 に示したように変更した以外は実施例 1 と同様の操作を行った。得られたフィルムの酸素透過度及び熱水処理後のコート層の質量減の値を表 1 に示した。

#### 【0044】実施例 5

実施例 1 と同様の操作を行い、再ケン化したポリビニルアルコールの 10 質量% 水溶液を調製した。次に、エチレン-マレイン酸交互共重合体 (ALDRICH 社製、質量均分子量 100,000~500,000) をエチレン-マレイン酸交互共重合体のカルボキシル基に対して 10 モル% の水酸化ナトリウムを含む水に溶解し、10 質量% の水溶液とした。ポリビニルアルコールとエチ

レン-マレイン酸交互共重合体との質量比が 70/30 となるように水溶液を混合、攪拌してコート液を得た。このコート液を 2 軸延伸 PET フィルム (ユニチカ株式会社製エンブレット PET 12、厚み 12 μm) 上に乾燥後の塗膜厚みが約 2 μm になるようにメイヤーバーでコートし、まず 100℃ で 2 分間乾燥し、次いで 200℃ で 15 秒間熱処理した。得られたフィルムの酸素透過度及び熱水処理後のコート層の質量減の値を表 1 に示した。

#### 【0045】実施例 6

ポリビニルアルコールとエチレン-マレイン酸交互共重合体との質量比、あるいは中和度を表 1 に示したように変更した以外は実施例 5 と同様の操作を行った。得られたフィルムの酸素透過度及び熱水処理後のコート層の質量減の値を表 1 に示した。

#### 【0046】実施例 7

再ケン化したポリビニルアルコールの 10% 水溶液を実施例 1 と同様の操作で調製した。次に、イソブチレン-マレイン酸交互共重合体 (クラレ社製、イソバン 04) をイソブチレン-マレイン酸交互共重合体のカルボキシル基に対して 60 モル% のアンモニアを含む水に溶解し、10 質量% の水溶液とした。ポリビニルアルコールとイソブチレン-マレイン酸交互共重合体との質量比が 70/30 となるように水溶液を混合、攪拌してコート液を得た。このコート液を 2 軸延伸 PET フィルム (ユニチカ株式会社製エンブレット PET 12、厚み 12 μm) 上に乾燥後の塗膜厚みが約 2 μm になるようにメイヤーバーでコートし、まず 100℃ で 2 分間乾燥し、次いで 200℃ で 15 秒間熱処理した。得られたフィルムの酸素透過度及び熱水処理後のコート層の質量減の値を表 1 に示した。

#### 【0047】実施例 8

ポリビニルアルコールとメチルビニルエーテル-マレイン酸交互共重合体との質量比を表 1 に示したように変更した以外は実施例 1 と同様の操作でコート液を得た。このコート液を 2 軸延伸ナイロンフィルム (ユニチカ株式会社製エンブレム ON15、厚み 15 μm) 上に、乾燥後の塗膜厚みが約 2 μm になるようにメイヤーバーでコートし、まず 100℃ で 2 分間乾燥し、次いで 200℃ で 15 秒間熱処理した。得られたフィルムの酸素透過度及び熱水処理後のコート層の質量減の値を表 1 に示した。

#### 【0048】実施例 9

ポリビニルアルコールとイソブチレン-マレイン酸交互共重合体との質量比を表 1 に示したように変更した以外は実施例 7 と同様の操作でコート液を得た。このコート液を 2 軸延伸ナイロンフィルム (ユニチカ株式会社製エンブレム ON15、厚み 15 μm) 上に、乾燥後の塗膜厚みが約 2 μm になるようにメイヤーバーでコートし、まず 100℃ で 2 分間乾燥した後、200℃ で 15 秒間

熱処理した。得られたフィルムの酸素透過度及び熱水処理後のコート層の質量減の値を表1に示した。

#### 【0049】実施例10

PET樹脂をTダイを備えた押出機(75mm径、L/Dが45の緩圧縮タイプ単軸スクリー)を用いて、シリンダー温度260℃、Tダイ温度280℃でシート上に押し出し、表面温度10℃に調節された冷却ロール上に密着させて急冷し、厚み120μmの未延伸フィルムとした。連続して未延伸フィルムをグラビアロール式コーターに導き、乾燥後のコート厚みが20μmになるよう

#### 【0050】実施例11

ナイロン6樹脂をTダイを備えた押出機(75mm径、L/Dが45の緩圧縮タイプ単軸スクリー)を用いて、シリンダー温度260℃、Tダイ温度270℃でシート状に押し出し、表面温度10℃に調節された冷却ロール上に密着させて急冷し、厚み150μmの未延伸フィルムとした。連続して未延伸フィルムをグラビアロール式コーターに導き、乾燥後のコート厚みが20μmになるように、実施例5と同組成のコート液を用いてコーティングを行い、80℃の熱風ドライヤー中で30秒間乾燥した。さらに連続してフィルムをテンター式同時2軸延伸機に供給し、温度100℃で2秒間、予熱した後、170℃で縦方向に3倍、横方向に3.5倍の倍率で延伸した。次に横方向弛緩率5%で、200℃で15秒間の熱処理を行い、室温まで冷却後延伸フィルムを巻き取った。得られたフィルムの酸素透過度及び熱水処理後のコート層の質量減の値を表1に示した。

#### 【0051】実施例12

ポリマー(A)としてポリビニルアルコール(ユニチカケミカル社製、UF-100、ケン化度99.4%、平均重合度1000)を純水に溶解し、10質量%とし

イン酸交互共重合体(International Specialty Products社製、GANTREZ AN119)をメチルビニルエーテルマレイン酸交互共重合体のカルボキシル基に対して5モル%の水酸化ナトリウムを含む水溶液に溶解し10質量%溶液とした。次いでポリマー(A)とポリマー(B)の質量比が70/30となるように両水溶液を混合、攪拌してコート液を調製した。このコート液を2軸延伸PETフィルム(ユニチカ株式会社製エンブレットPET12、厚み12μm)上に、乾燥後の塗膜厚みが約2μmになるようにメイヤーバーでコートし、まず100℃で2分間乾燥し、次いで200℃で15秒間熱処理した。得られたフィルムの酸素透過度及び熱水処理後のコート層の質量減の値を表1に示した。

#### 【0052】比較例1、2

ポリビニルアルコール(ユニチカケミカル社製、UF040G、ケン化度98.4%、平均重合度400)を再ケン化せずに用いた以外は、比較例1は実施例2、比較例2は実施例7とそれぞれ同様の操作を行った。得られたフィルムの酸素透過度及び熱水処理後のコート層の質量減の値を表1に示した。

#### 【0053】比較例3

ポリマー(A)としてポリビニルアルコール(ユニチカケミカル社製、UF050MG、ケン化度94.1%、平均重合度500)を純水に溶解し、10質量%とした。ポリマー(B)としてメチルビニルエーテルマレイン酸交互共重合体(International Specialty Products社製、GANTREZ AN119)をメチルビニルエーテルマレイン酸交互共重合体のカルボキシル基に対して5モル%の水酸化ナトリウムを含む水溶液に溶解し10質量%溶液とした。次いでポリマー(A)とポリマー(B)の質量比が70/30となるように両水溶液を混合、攪拌してコート液を調製した。このコート液を2軸延伸PETフィルム(ユニチカ株式会社製エンブレットPET12、厚み12μm)上に、乾燥後の塗膜厚みが約2μmになるようにメイヤーバーでコートし、まず100℃で2分間乾燥し、次いで200℃で15秒間熱処理した。得られたフィルムの酸素透過度及び熱水処理後のコート層の質量減の値を表1に示した。

#### 【0054】

【表1】



		コート剤				中和剤、中和度 (%)	基材フィルム	熱処理条件	コート層厚み (μm)	熱水処理後のコート層の質量減 (%)	コートフィルムの酸素透過度 (ml/m <sup>2</sup> ・day・MPa)
		ポリビニルアルコール (A)		ビニルポリマー (B)							
		けん化度 (%)	質量%	質量%	種類						
実施例	1	99.9	90	10	M	NaOH、2	PET	200℃×15秒	2.0	1.5	80
	2	99.9	70	30	M	NaOH、5	PET	200℃×15秒	1.9	0.8	71
	3	99.9	50	50	M	NaOH、5	PET	200℃×15秒	2.0	0	66
	4	99.9	30	70	M	NaOH、5	PET	200℃×15秒	2.0	0	75
	5	99.9	70	30	E	NaOH、10	PET	200℃×15秒	2.0	0	8
	6	99.9	30	70	E	NaOH、10	PET	200℃×15秒	2.0	0	12
	7	99.9	70	30	I	NH <sub>3</sub> 、60	PET	200℃×15秒	2.0	1.5	69
	8	99.9	80	20	M	NaOH、5	ナイロン	200℃×15秒	2.1	1.2	52
	9	99.9	50	50	I	NH <sub>3</sub> 、60	ナイロン	200℃×15秒	2.0	0.8	55
	10	99.9	70	30	I	NH <sub>3</sub> 、60	PET	200℃×15秒	1.9	0.3	70
	11	99.9	70	30	E	NaOH、10	ナイロン	200℃×15秒	2.0	0.2	49
	12	99.4	70	30	M	NaOH、5	PET	200℃×15秒	2.0	0.8	103
比較例	1	98.4	70	30	M	NaOH、5	PET	200℃×15秒	1.9	2.6	145
	2	98.4	70	30	I	NH <sub>3</sub> 、60	PET	200℃×15秒	2.0	3.5	117
	3	94.1	70	30	M	NaOH、5	PET	200℃×15秒	1.9	3.8	578
	4	99.9	99	1	M	NaOH、10	PET	200℃×15秒	2.0	67	311
	5	99.9	5	95	M	NaOH、10	PET	200℃×15秒	2.0	12	510
参考	基材フィルム単体の酸素透過度						PET	—	—	—	900
							ナイロン	—	—	—	400

表中、ビニルポリマー(B)種類の略号

M:メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体

E:エチレン-無水マレイン酸共重合体

I:イソブチレン-無水マレイン酸共重合体

【0055】 以上のように、再ケン化してケン化度を99%以上としたポリビニルアルコールを用いると、バリア性能は格段に向上することが判った。

【0056】

\*【発明の効果】 本発明によれば、耐水性が良く、高湿度下でも高いガスバリア性を有し、しかも工業的に安価に製造することができる熱可塑性樹脂フィルムが提供される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコート\* (参考)

C 0 9 D 135/00

C 0 9 D 135/00

// B 0 5 D 5/00

B 0 5 D 5/00

Z

Fターム(参考) 4D075 BB26Z BB93Z CA42 DA04

DB36 DB38 DC36

4F006 AA35 AA38 AB20 BA05 CA07

4F100 AK01B AK21A AK24A AK24J

AK42B AK48B AL01A BA02

BA03 EH462 EJ422 JB16B

JD02 YY00A

4J038 CB071 CE021 CE051 CG071

MA08 PC08